


Magnetic coating compsn. with good dispersion, magnetic and rheological properties, useful for recording material

Patent number: DE4441545
Publication date: 1995-05-24
Inventor: NICOLINI CLAUDIO FERNANDO (US); HARVEY JAMES RICHARD (US); MALLON CHARLES BERNARD (US)
Applicant: UNION CARBIDE CHEM PLASTIC (US)
Classification:
- international: C09D5/23; C09D127/06; G11B5/68; C08F214/06; C09D133/06; C09D133/14; C09D131/02; C09D127/08; C09D129/10; C09D133/02; C09D135/00; C09D133/18; C09D125/02; C09D5/02; C09D7/12; C09D7/02; C09D5/10; C23F11/00; C08F220/18; C08F220/26
- european: C08F214/06, G11B5/702B2, G11B5/702C, H01F41/16
Application number: DE19944441545 19941122
Priority number(s): US19930156437 19931123

Also published as:

 JP7196955 (A)

Abstract of DE4441545

Magnetic coating compsn. (I) for magnetic recording materials comprises ferromagnetic particles (II) dispersed in a copolymer resin (III), which is dissolved or dispersed in an organic solvent. (III) consists of vinyl chloride (IV), a monoethylenically unsatd. monomer (V) contg. a-(O)mPO3X2 gp. (m=0 or 1; X=H, alkali metal, a protonated amine or an opt. substd. hydrocarbvl), a different monoethylenically unsatd. monomer (VI) and opt. other different monoethylenically unsatd. monomer(s) (VII). Also claimed is magnetic recording material, consisting of a substrate and a recording coating of a cured binder system, comprising (III) and (II).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 41 545 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 41 545.1
㉑ Anmeldetag: 22. 11. 94
㉒ Offenlegungstag: 24. 5. 95

㉓ Int. Cl.⁶:
C 09 D 5/23
C 09 D 127/06
G 11 B 5/68
C 08 F 214/06
// (C09D 127/06,
131:04)C09D 133:06,
133:14,131:02,127:08,
129:10,133:02,135:00,
133:18,125:02,5/02,
7/12,7/02,5/10, C23F
11/00 (C08F 214/06,
218:08)C08F 220:18,
220:26

DE 44 41 545 A 1

㉔ Unionspriorität: ㉕ ㉖ ㉗
23.11.93 US 156437

㉘ Anmelder:
Union Carbide Chemicals & Plastics Technology
Corp., Danbury, Conn., US

㉙ Vertreter:
Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 60313 Frankfurt;
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 80803 München;
Gudel, D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 60313
Frankfurt; Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anwälte, 80803 München

㉚ Erfinder:
Mallon, Charles Bernard, Belle Mead, N.J., US;
Nicolini, Claudio Fernando, Princeton, N.J., US;
Harvey, James Richard, Bridgewater, N.J., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉛ Magnetische Beschichtungszusammensetzungen und magnetische Aufzeichnungsmaterialien

㉜ Die Erfindung betrifft eine Beschichtungszusammensetzung, die für die Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien verwendet wird und ein Copolymer-Harz-Bindemittel umfaßt. Das Copolymer-Harz-Bindemittel ist ein Copolymer, das durch Copolymerisation von Comonomeren in einem speziellen Verhältnis erhalten wurde, wobei die Comonomeren (a) Vinylchlorid, (b) ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer wie Vinylacetat, (c) ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer mit einer Phosphor-haltigen Gruppe, die durch die Formel $-(O)_mPO_3X_2$ dargestellt wird, worin X gleich oder verschieden ist und für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall, ein protoniertes Amin oder einen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest steht, und (d) gegebenenfalls ein oder mehrere monoethylenisch ungesättigte Monomere, die von den anderen Comonomeren verschieden sind, einschließen.

DE 44 41 545 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI, 03. 95 508 021/420

10/33

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungszusammensetzungen, die für die Herstellung einer magnetischen Schicht auf magnetischen Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden, und insbesondere als Bindemittelkomponenten in den Beschichtungszusammensetzungen verwendete Harze, die in der Lage sind, Teilchen aus ferromagnetischen Materialien gleichmäßig zu dispergieren, und für das Binden dieser Teilchen geeignet sind.

Über die Jahre hinweg hat die magnetische Aufzeichnung in unzähligen Industrien einen wichtigen Platz eingenommen. Dementsprechend werden Magnetbänder für Audio-, Video-, Computer-, Instrumentations- und andere Aufzeichnungen verwendet. Magnetische Aufzeichnungsmaterialien werden in einer Vielfalt von Formen eingesetzt, wie beispielsweise Magnetkarten und -disketten, Spulen, Videobänder, Hochleistungs-Audio-bänder, Computerbänder, Floppy Disks und dergleichen.

Obwohl es verschiedene unterschiedliche Typen von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien gibt, bestehen die meisten Typen aus einer Schicht von magnetischen Teilchen, die oft als "Pigment" bezeichnet werden, die auf einer Grundlage aus Kunststoff, Papier oder Metall aufgetragen ist. Aufzuzeichnende Information wird in dem auf die Grundlage aufgetragenen magnetischen Pigment als Reihe von kleinen Domänen, die mit Hilfe eines Aufzeichnungskopfes magnetisiert werden, gespeichert. Die Überzugsschicht des magnetischen Pigments schließt ein Bindemittelsystem ein, das eine kohäsive Matrix zwischen den Teilchen aus magnetischem Pigment liefert und diese Teilchen auf die Grundlage klebt.

Der magnetische Überzug wird auf die Grundlage mit Hilfe einer Beschichtungsvorrichtung, wie beispielsweise einer Tiefdruckwalzen-Beschichtungsvorrichtung, aufgetragen und die beschichtete Grundlage läuft dann typischerweise sofort zu einer magnetischen Orientierungsstufe weiter, in der die Orientierung der Pigmentteilchen auf der nicht getrockneten Schicht bewirkt wird. In dieser Stufe wird die Längsachse der Pigmentteilchen, typischerweise nadelförmiger Kristalle, veranlaßt, mit der Magnetisierungsrichtung zusammenzufallen.

Um ein gutes Aufzeichnungsverhalten zu erzielen, muß der magnetische Überzug eine große Vielfalt von Eigenschaften aufweisen. Pigmentteilchen, wünschenswerterweise von relativ gleichmäßiger Teilchengröße, sollten einen Anteil der Überzugsschicht bilden, der so groß wie möglich ist. Weiter sollte der Dispergiergrad der Pigmentteilchen im Überzug, oft als Glanzgrad beurteilt, so hoch wie möglich sein. Weiter müssen die hochdispergierten Pigmentteilchen in der Lage sein, in angemessener Weise orientiert zu werden, wie oben beschrieben (der Orientierungsgrad wird oft als "Rechteckigkeit" gemessen).

Weiterhin sollte auch die Haftung und Abnutzungsbeständigkeit des magnetischen Überzugs oder Films hoch sein. Der Reibungskoeffizient der magnetischen Oberfläche gegen das Kopfmateriale sollte ebenfalls niedrig sein und dennoch einen angemessenen Wert gegenüber dem Antriebsmaterial, wie beispielsweise Abstandswalzen und Andruckrollen, aufweisen.

Es hat sich gezeigt, daß es eines feinen Ausbalanzierens dieser im wesentlichen reziproken oder einander entgegengesetzten Eigenschaften bedarf, um diese und andere diverse Kriterien zu erfüllen. Ein großer Teil der Anstrengungen ist über die Jahre auf die Verbesserung der vielfältigen Eigenschaften von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien gerichtet worden.

Die vorliegende Erfindung basiert auf der Entdeckung, daß ein Bindemittelsystem für teilchenförmiges Material, wie beispielsweise in magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, das in der Lage ist, wünschenswerte Dispergierungs- und magnetische Eigenschaften zu verleihen und auch ausgezeichnete rheologische Eigenschaften aufweist, durch Verwendung eines Copolymeren von Vinylchlorid, eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren wie Vinylacetat oder Ethylacrylat, eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren mit einer Phosphor enthaltenden Gruppe, die durch die Formel $-(O)_mPO_3X_2$ dargestellt wird, worin m ein Wert von 0 oder 1 ist und X gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, ein protoniertes Amin oder einen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest darstellt, und gegebenenfalls eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Monomere, die von den anderen Copolymer-Komponenten verschieden sind, bereitgestellt werden kann.

Die Erfindung betrifft magnetische Beschichtungszusammensetzungen für magnetische Aufzeichnungsmaterialien, welche, gelöst oder dispergiert in einem organischen Lösungsmittel, umfassen:

(A) ein Copolymer-Harz, das die folgenden Monomer-Einheiten umfaßt:

(a) eine erste Monomer-Einheit aus Vinylchlorid, die durch die Formel $-CH_2-CHCl-$ dargestellt wird, vorzugsweise in einer Menge von 65 bis 95 Gewichtsprozent;

(b) eine zweite Monomer-Einheit aus einem monoethylenisch ungesättigten Monomer, die von den Komponenten (a), (c) und (d) verschieden ist, vorzugsweise aus Vinylacetat und durch die Formel $-CH_2-CH(O-CO-CH_3)-$ dargestellt, vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 30 Gewichtsprozent;

(c) eine dritte Monomer-Einheit aus einem monoethylenisch ungesättigten Monomer mit einer phosphorhaltigen Gruppe, die durch die Formel $-(O)_mPO_3X_2$ dargestellt wird, worin m einen Wert von 0 oder 1 aufweist und X gleich oder verschieden ist und für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, ein protoniertes Amin oder einen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest steht, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent; und

(d) gegebenenfalls eine vierte Monomer-Einheit aus einem oder mehreren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die von den Komponenten (a), (b) und (c) verschieden sind, vorzugsweise in einer Menge von etwa 0 bis 20 Gewichtsprozent; und

(B) Teilchen aus einem ferromagnetischen Material, die in dem Copolymer-Harz als Träger dispergiert sind.

Die vorliegende Erfindung stellt wirtschaftliche Polymer-Harze bereit, die für die gleichmäßige Dispergierung und feste Bindung von feinen Teilchen aus einem ferromagnetischen Material in einer magnetischen Beschichtung

tungszusammensetzung geeignet sind. Diese Erfindung stellt auch Beschichtungszusammensetzungen zur Bildung magnetischer Schichten auf der Oberfläche von Basisfilmen durch Verwendung der oben erwähnten Harze als Bindemittel für die ferromagnetischen Teilchen bereit.

Das durch die vorliegende Erfindung als Bindemittel für ferromagnetische Teilchen in einer Beschichtungszusammensetzung für magnetische Aufzeichnungsmaterialien bereitgestellte Polymer-Harz ist ein Copolymer-Harz, das gebildet wird durch die Copolymerisation einer Monomer-Mischung, die umfaßt (1) Vinylchlorid, (2) ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer wie zum Beispiel Vinylacetat oder Ethylacrylat, (3) ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer mit einer phosphorhaltigen Gruppe, die durch die Formel $-(O)_mPO_3X_2$ dargestellt wird, worin m einen Wert von 0 oder 1 hat und X gleich oder verschieden ist und für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, ein protoniertes Amin oder einen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest steht, und (4) gegebenenfalls ein oder mehrere monoethylenisch ungesättigte Monomere, die von den anderen Copolymer-Komponenten verschieden sind.

Die Copolymer-Harze sind aus Monomer-Einheiten zusammengesetzt, die einschließen (a) eine erste Monomer-Einheit aus Vinylchlorid der Formel $-CH_2-CHCl-$, (b) eine zweite Monomer-Einheit aus einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise aus Vinylacetat und mit der Formel $-CH_2-CH(O-CO-CH_3)-$, (3) eine dritte Monomer-Einheit aus einem monoethylenisch ungesättigten Monomer mit einer phosphorhaltigen Gruppe, die durch die Formel $-(O)_mPO_3X_2$ dargestellt wird, worin m einen Wert von 0 oder 1 hat und X gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, ein protoniertes Amin oder einen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest darstellt, und (d) gegebenenfalls eine vierte Monomer-Einheit aus einem oder mehreren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die von den Komponenten (a), (b) und (c) verschieden sind. Die Gewichtsverhältnisse diese Monomer-Einheiten sind vorzugsweise 65 bis 95% für (a), 3 bis 30% für (b), 0,1 bis 5% für (c) und 0 bis 20% für (d). Es wird auch bevorzugt, daß das Copolymer einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad im Bereich von 200 bis 800 aufweist.

Das Polymer-Harz ist als Matrix für die magnetische Überzugsschicht hinsichtlich der guten Dispergierbarkeit der ferromagnetischen Teilchen darin, ebenso wie der hohen Beladbarkeit mit ferromagnetischem Pulver von großem Vorteil. Zusätzlich ist das Polymer-Harz mit Polyurethan-Harzen und dergleichen, die herkömmlicherweise als Matrix-Harz für magnetische Überzugsschichten eingesetzt werden, voll kompatibel, so daß die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung nicht nur unter Verwendung des oben definierten Polymer-Harzes allein, sondern auch durch kombinierte Verwendung desselben mit anderen herkömmlichen Harzen zwecks Verbesserung der Eigenschaften der letzteren hergestellt werden kann. Weiter kann die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung eine magnetische Überzugsschicht mit ausgezeichneten Eigenschaften sowohl hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften als auch der Brauchbarkeit bezüglich der Haltbarkeit im Betrieb und der thermischen Stabilität der Eigenschaften über die Zeit hinweg bereitstellen.

Das Polymer-Harz der vorliegenden Erfindung wird erhalten durch Copolymerisation der oben beschriebenen Monomeren in Mischung, um ein Copolymer mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von vorzugsweise 200 bis 800 zu liefern. Das Polymer-Harz ist aus Monomer-Einheiten zusammengesetzt, die vorzugsweise umfassen:

- (a) 65 bis 95 Gewichtsprozent einer ersten Monomer-Einheit aus Vinylchlorid der Formel $-CH_2-CHCl-$;
- (b) 3 bis 30 Gewichtsprozent einer zweiten Monomer-Einheit aus einem monoethylenisch ungesättigten Monomer, das von den Komponenten (a), (c) und (d) verschieden ist, vorzugsweise aus Vinylacetat und mit der Formel $-CH_2-CH(O-CO-CH_3)-$;
- (c) 0,1 bis 5 Gewichtsprozent einer dritten Monomer-Einheit aus einem monoethylenisch ungesättigten Monomer mit einer phosphorhaltigen Gruppe, die durch die Formel $-(O)_mPO_3X_2$ dargestellt wird, worin m den Wert 0 oder 1 hat und X gleich oder verschieden ist und für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, ein protoniertes Amin oder einen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest steht; und
- (d) 0 bis 20 Gewichtsprozent einer oder mehrerer anderer Monomer-Einheiten, d. h. eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Monomere, die von den Komponenten (a), (b) und (c) verschieden sind.

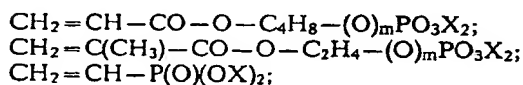
Die erste Monomer-Einheit, d. h. die von Vinylchlorid abgeleitete Einheit, ist im allgemeinen die Hauptkomponente, die bestimmt, ob die mechanischen Eigenschaften, die erforderlich sind, um in geeigneter Weise als Bindemittelharz in magnetischen Aufzeichnungsmaterialien und dergleichen zu fungieren, angemessen sind oder nicht. Demgemäß ist es erforderlich, eine Vinylchlorid-Menge einzusetzen, die ausreicht, um die erforderlichen Eigenschaften für das Harz bereitzustellen, wobei die Eigenschaften in angemessener Weise durch Bezugnahme auf die Glasübergangstemperatur (T_g) des Harzes bestimmt werden können.

Im allgemeinen ist es erwünscht, Vinylchlorid-Mengen einzusetzen, die angemessen sind, um erfindungsgemäße Harze mit einer T_g von mindestens $40^\circ C$, vorzugsweise mindestens etwa $50^\circ C$ und bevorzugter mindestens etwa $70^\circ C$ bereitzustellen. Demgemäß wird es erforderlich sein, ein Harz mit mindestens etwa 70 Gewichtsprozent Vinylchlorid zu verwenden. Bevorzugter ist es wünschenswert, etwa 80 bis etwa 90 Gewichtsprozent Vinylchlorid zu verwenden. Mengen über etwa 90 Gewichtsprozent können zu einer ungenügenden Löslichkeit in herkömmlichen Lösungsmitteln führen. Wenn die Gewichtsfraktion dieser Monomer-Einheit zu gering ist, kann es sein, daß die aus der Beschichtungszusammensetzung gebildete Überzugsschicht etwas schlechtere mechanische Eigenschaften aufweist, wenn die Gewichtsfraktion davon zu groß ist, trifft man aufgrund der verminderten Löslichkeit des Polymer-Harzes in organischen Lösungsmitteln auf Schwierigkeiten bei der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung.

Geeignete monoethylenisch ungesättigte Monomere für die zweite Monomer-Einheit schließen beispielsweise ein Vinylester von Carbonsäuren wie Vinylacetat und Vinylpropionat; Vinylether wie Methylvinylether, Isobutylvinylether und Cetylvinylether; Vinylidenhalogenide wie Vinylidenchlorid und Vinylidenfluorid; unge-

sättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Itaconsäure; ungesättigte Carbonsäureanhydride wie Maleinsäureanhydrid; Ester von ungesättigten Carbonsäuren wie Diethylmaleat, Butylbenzylmaleat, Dimethylitaconat, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat und Lauryl(meth)acrylat; ungesättigte Nitrile wie (Meth)acrylnitril; und aromatische Vinylverbindungen wie Styrol, alpha-Methylstyrol und p-Methylstyrol. Die Gewichtsfraktion der zweiten Monomer-Einheit sollte im Bereich von 3 bis 30% liegen. Wenn die Gewichtsfraktion des monoethylenisch ungesättigten Monomeren zu groß ist, führt dies zu einer Verminderung der mechanischen Festigkeit und der thermischen Stabilität der aus der Beschichtungszusammensetzung gebildeten Überzugsschicht, was die Haltbarkeit des damit hergestellten magnetischen Aufzeichnungsmaterials beeinträchtigt.

Die dritte Monomer-Einheit ist ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer mit einer phosphorhaltigen Gruppe, die durch die Formel $-(O)_mPO_3X_2$ dargestellt wird, worin m einen Wert von 0 oder 1 hat und X gleich oder verschieden ist und für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, ein protoniertes Amin oder einen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest steht. Geeignete monoethylenisch ungesättigte Monomere schließen beispielsweise ein Acrylate, Methacrylate, Vinylphosphonsäureester und dergleichen. Diese Monomer-Einheit liefert einen Beitrag zur Erhöhung der Dispergierbarkeit der ferromagnetischen Teilchen in der Beschichtungszusammensetzung. In dieser Beziehung sollte die Gewichtsfraktion davon mindestens 0,1 Gewichtsprozent betragen, obwohl eine übermäßig große Gewichtsfraktion über 5% zu keinen besonders vorteilhaften Wirkungen führt. Die Monomer-Einheit dieses Typs wird durch Copolymerisation eines Monomeren mit einer ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Gruppe und einer phosphorhaltigen Gruppe in das Polymer-Harz eingeführt. Beispiele für geeignete Monomere schließen diejenigen ein, die durch die folgenden Strukturformeln dargestellt werden:



und dergleichen.

Die vierte Monomer-Einheit aus einem oder mehreren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die von den Komponenten (a), (b) und (c) verschieden sind, die gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Polymer-Harzen eingesetzt werden kann, umfaßt beispielsweise Vinylester von Carbonsäuren wie Vinylpropionat; Vinylether wie Methylvinylether, Isobutylvinylether und Cetylvinylether; Vinylidenhalogenide wie Vinylidenchlorid und Vinylidenfluorid; ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Itaconsäure; ungesättigte Carbonsäureanhydride wie Maleinsäureanhydrid; Ester von ungesättigten Carbonsäuren wie Diethylmaleat, Butylbenzylmaleat, Dimethylitaconat, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat und Lauryl(meth)acrylat; ungesättigte Nitrile wie (Meth)acrylnitril; und aromatische Vinylverbindungen wie Styrol, alpha-Methylstyrol und p-Methylstyrol. Die Gewichtsfraktion dieser fakultativen Monomer-Einheiten kann im Bereich von 0 bis 20% liegen.

Das durch die Copolymerisation der oben beschriebenen Monomeren erhaltene Copolymer-Harz sollte vorzugsweise einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad im Bereich von 200 bis 800 aufweisen. Wenn der durchschnittliche Polymerisationsgrad zu gering ist, können den magnetischen Aufzeichnungsmaterialien mit der magnetischen Überzugsschicht aus der mit dem Copolymeren formulierten Zusammensetzung keine ausreichend hohen mechanischen Festigkeiten und keine ausreichende Haltbarkeit verliehen werden. Wenn der durchschnittliche Polymerisationsgrad zu groß ist, kann es sein, daß die mit dem Copolymer in einer gewünschten Konzentration formulierte Beschichtungszusammensetzung eine erhöhte Viskosität aufweist, die die Verarbeitbarkeit der Beschichtungszusammensetzung beeinträchtigt.

Die Copolymerisationsreaktion der Comonomeren kann durch beliebige bekannte Verfahren, einschließlich der Suspensionspolymerisations-, Emulsionspolymerisations-, Lösungspolymerisations-, Massepolymerisations-Verfahren und dergleichen, durchgeführt werden. Die Vinylacetat-Einheit im Copolymer kann gewünschtenfalls durch Vinylpropionat oder andere Vinylester einer niederen Carbonsäure ersetzt werden.

Herkömmliche Lösungspolymerisations-Techniken können in wünschenswerter Weise eingesetzt werden, wie im folgenden diskutiert, um die Bindemittelharze der vorliegenden Erfindung herzustellen. Ähnlich können andere Polymerisationsverfahren, wie beispielsweise herkömmliche Suspensions- oder Emulsionspolymerisationen, eingesetzt werden. Somit ist das Verfahren, das für die Herstellung der erfindungsgemäßen Harze eingesetzt wird, nicht kritisch, und eine derartige Technologie wird vom Fachmann gut verstanden. Geeignete Herstellungstechniken sind beispielsweise in US-PS 3755271 dargelegt.

Im allgemeinen, und als veranschaulichendes Beispiel, können die Harze der vorliegenden Erfindung hergestellt werden durch Verwendung der Lösungspolymerisation, wobei man ein Lösungsmittel sowohl für das resultierende Harz als auch für die verschiedenen eingesetzten Komponenten verwendet. Geeignete Lösungsmittel umfassen beispielsweise die herkömmlichen Ester-Lösungsmittel wie Butylacetat, Ethylacetat, Isopropylacetat und dergleichen, ebenso wie die Keton-Lösungsmittel wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methyl-n-butylketon, Methylisopropylketon und dergleichen.

Die Polymerisation kann entweder absatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Typischerweise schwankt das Verhältnis Lösungsmittel/Monomer von etwa 0,3/1 bis etwa 4/1, abhängig von dem gewünschten Molekulargewicht. Die gewählte Temperatur kann von etwa 35°C bis etwa 80°C variieren, abhängig von der gewünschten Reaktionsgeschwindigkeit und dem gewünschten Molekulargewicht des Harzes. Jeder öllösliche freie Radikal-Katalysator kann in einer Menge im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 3%, bezogen auf das Gewicht des Monomeren, eingesetzt werden. Geeignete Katalysatoren schließen als veranschaulichende Beispiele Dibenzoylperoxid, Diäuroylperoxid, Azobisisobutyronitril und Diisopropylperoxydicarbonat ein. Jeder Druck

über dem Dampfdruck der Komponenten des Systems kann eingesetzt werden, wobei Drücke von etwa 30 bis 100 psi typisch sind.

Jede Grundlage oder jedes Substrat kann eingesetzt werden und das spezielle Substrat der Wahl hängt größtenteils von der speziellen Anwendung ab. Polyethylenterephthalat- und Polypropylen-Filme sind als Basismaterialien für magnetische Aufzeichnungsmedien weit verbreitet. Wenn die Wärmebeständigkeit eine wichtige Überlegung darstellt, können ein Polyimid-Film, ein Polyamid-Film, ein Polyarylether-Film oder dergleichen verwendet werden. Im Falle eines Polyester-Films als dünner Grundlage wird dieser oft in monoaxialer oder biaxialer Form eingesetzt. Ebenso ist es wohlbekannt, daß eine Vorbehandlung des Films für die Förderung der Benetzung und Haftung günstig sein kann.

Die magnetischen Teilchen können irgendwelche derjenigen sein, die als für herkömmliche magnetische Aufzeichnungsmaterialien brauchbar bekannt sind. Repräsentative Beispiele schließen ein nadelförmiges oder kornförmiges $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , Co-dotiertes $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co-dotierte $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Feststofflösung, auf einer Co-Basisverbindung adsorbiertes $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, auf einer Co-Basisverbindung adsorbiertes Fe_3O_4 (einschließlich derjenigen, die auf einen Zwischenzustand zwischen ihnen selbst und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oxidiert wurden) und nadelförmiges CrO_2 . (Der Ausdruck "Co-Basisverbindung", wie er hierin verwendet wird, steht für Kobaltoxid, Kobalhydroxid, Kobaltferrit, Kobaltion-Adsorbate und dergleichen, die es den magnetischen Teilchen ermöglichen, Nutzen aus der magnetischen Anisotropie von Kobalt bei der Verbesserung seiner Koerzitivkraft zu ziehen.) Die magnetischen Teilchen können auch aus hexagonalem oder nadelförmigem Strontium- oder Bariumferrit bestehen. Die magnetischen Teilchen können auch aus einem ferromagnetischen Metallelement oder aus einer ferromagnetischen Legierung, wie beispielsweise Co, Fe-Co, Fe-Co-Ni oder dergleichen, bestehen. Derartige magnetische Feinteilchen werden auf vielen Wegen hergestellt, einschließlich der Naßreduktion des Ausgangsmaterials mit einem Reduktionsmittel wie NaBH_4 , der Behandlung der Eisenoxidoberfläche mit einer Si-Verbindung und der anschließenden Trockenreduktion mit Wasserstoffgas oder dergleichen und der Vakuum-Verdampfung in einem Argongasstrom von niedrigem Druck. Feinteilchen aus monokristallinem Bariumferrit können ebenfalls eingesetzt werden. Das feine magnetische Pulver wird in Form von nadelförmigen oder kornförmigen Teilchen eingesetzt, abhängig von der Anwendung des resultierenden magnetischen Aufzeichnungsmaterials.

Im allgemeinen wird es wünschenswert sein, eine relativ große Menge an magnetischen Teilchen in der Überzugsschicht einzusetzen. Typische Zusammensetzungen für die Überzugsschicht umfassen demnach etwa 65 oder 70 bis etwa 85 oder 90 Prozent magnetische Teilchen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsschicht. Wie bekannt ist, ist es wünschenswert, Pigmentteilchen von relativ gleichmäßiger Größe zu verwenden, wobei typischerweise eingesetzte Teilchen eine Längsachse von etwa $0,4\text{ }\mu\text{m}$ oder sogar weniger aufweisen.

Der Rest der Überzugsschicht umfaßt das Bindemittelsystem, einschließlich des härtenden Harzes, und typischerweise ein elastomeres Polymer, gegebenenfalls Dispergiermittel, gegebenenfalls ein Vernetzungsmittel und irgendwelche fakultativen Hilfsstoffe. Abhängig von dem erfindungsgemäßen Harz, das eingesetzt wird, kann das Dispergiermittel als solches minimiert oder sogar eliminiert werden.

Konzeptionell ist jedoch neben den Pigmentteilchen die einzige zusätzliche wesentliche Komponente gemäß der vorliegenden Erfindung das härtende Harz selbst. Typische Überzugsschichten werden jedoch oft die angegebenen zusätzlichen Komponenten in Abhängigkeit von der speziellen Endverwendung umfassen. Wie aus der Menge an in typischen Formulierungen verwendeten Pigmentteilchen ersichtlich ist, macht der Rest der Überzugsschicht im allgemeinen etwa 10 oder 15 bis 30 oder 35 Gewichtsprozent der Überzugsschicht aus.

Bei der Herstellung einer magnetischen Beschichtungszusammensetzung mit Hilfe der Verwendung des oben beschriebenen speziellen Copolymeren als Träger für die ferromagnetischen Teilchen kann das Copolymer-Harz in Kombination mit anderen Polymer-Harzen, die herkömmlicherweise bei der Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden, in einer kleineren Menge, z. B. 50 Gewichtsprozent oder weniger, eingesetzt werden. Beispiele für polymere Harze, die für eine derartige kombinierte Verwendung geeignet sind, schließen Polyurethan-Harze, Nitrocellulosen, Epoxy-Harze, Polyamid-Harze und Phenol-Harze ebenso wie Polymere und Copolymere von Acrylsäure- und Methacrylsäureestern, Styrol, Acrylnitril, Butadien, Ethylen, Propylen, Vinylidenchlorid, Acrylamid, Vinylethern und dergleichen ein, von denen Polyurethan-Harze und Nitrocellulosen besonders bevorzugt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Bindemittelsystem wünschenswerterweise im allgemeinen ein elastomeres Polymer in einer Menge enthalten, die ausreicht, um die Überzugsschicht mit der gewünschten Zähigkeit und dergleichen zu versehen. Viele elastomere Polymere, die für diesen Zweck geeignet sind, sind bekannt und können eingesetzt werden. Polyesterurethane werden für Hochleistungsanwendungen oft bevorzugt. Geeignete Materialien sind im Handel erhältlich. Diese Materialien können allgemein als Reaktionsprodukte von Polyesterpolyolen, kurzkettigen Diolen und Isocyanaten beschrieben werden. Diese Harze weisen eine ausgezeichnete Zähigkeit und Abriebbeständigkeit auf.

Eine große Vielfalt von Polyisocyanat-Vernetzern ist bekannt und kann eingesetzt werden. Typischerweise werden polymere Polyisocyanate verwendet. Als ein Beispiel ist es geeignet, polymere Toluoldiisocyanat (TDI)-Addukte einzusetzen. Die Menge an eingesetztem Vernetzungsmittel ist typischerweise etwa 1 bis etwa 25 Gewichtsprozent der Menge an Vinylchlorid-Copolymer und Polyurethan in der Formulierung.

In den Formulierungen für magnetische Materialien wird ein Polyisocyanat-Vernetzer typischerweise eingesetzt, um Eigenschaften wie Härte, Zugfestigkeit, Glasübergangstemperatur usw. zu verbessern. Es ist überraschend, daß ähnliche Verbesserungen in Formulierungen gefunden werden, die die in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Polymeren enthalten, da diese Polymeren keine Gruppen enthalten, die als gegenüber Isocyanaten reaktiv angesehen werden. Ohne an eine spezielle Theorie oder einen speziellen Mechanismus gebunden werden zu wollen, wird angenommen, daß wenigstens ein Teil der Isocyanate möglicherweise mit Wasser unter Bildung von Aminen reagiert, die dann mit anderen Isocyanaten unter Bildung eines interpenetrierenden

renden Netzwerkes reagieren, ein derartiges interpenetrierendes Netzwerk kann teilweise zu den verbesserten Eigenschaften beitragen, die von den Formulierungen für magnetische Aufzeichnungsmaterialien der vorliegenden Erfindung gezeigt werden.

Wie bekannt ist, wird eine Vielfalt von Hilfsstoffen gelegentlich in magnetischen Überzugsschichten eingesetzt. Derartige Additive sind bekannt und können, falls für die spezielle Anwendung gewünscht, eingesetzt werden. Beispielsweise kann die erfindungsgemäße magnetische Beschichtungszusammensetzung, die im wesentlichen eine gleichmäßige Dispersion der ferromagnetischen Teilchen in dem Polymer-Harz als Träger ist, weiter mit vielfältigen Arten von bekannten Additiven, die herkömmlicherweise in magnetischen Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden, gemischt werden, einschließlich der Gleitfähigkeit verleihenden Mittel, Dispergierhilfen, Rostinhibitoren, Antistatika, Egalisiermittel, Abnutzungsbeständigkeit verleihenden Mittel, filmverstärkenden Mittel und dergleichen, jeweils in einer begrenzten Menge. Die magnetische Beschichtungszusammensetzung kann mit einem organischen Lösungsmittel verdünnt werden, um eine für das Beschichtungsverfahren geeignete adäquate Viskosität oder Konsistenz zu verleihen. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel umfassen Methylethylketon, Methylisobutylketon, Toluol und dergleichen.

Erfindungsgemäß bedient sich die magnetische Überzugsschicht der Harze der vorliegenden Erfindung, um die erforderlichen Dispergierungs- und Orientierungseigenschaften des Überzuges bereitzustellen und ebenso, um als härtendes Harz zu fungieren. Es muß kein weiteres härtendes Harz eingesetzt werden; gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Harze zusammen mit kompatiblen härtenden Harzen verwendet werden, um die gewünschte magnetische Überzugsschicht bereitzustellen.

Erfindungsgemäß sollte die Verwendung der erfindungsgemäßen Harze verbesserte Dispergierungs- und Orientierungseigenschaften liefern. Gewünschtenfalls können jedoch andere herkömmliche Dispergiermittel eingesetzt werden.

Das Aufzeichnungsmaterial kann allgemein hergestellt werden durch Lösen des Bindemittelsystems in einem ausreichend flüchtigen Träger, um eine auftragbare Dispersion von feinen magnetisierbaren Teilchen bereitzustellen. Die Dispersion kann dann auf das Substrat aufgetragen werden, um darauf einen Überzug zu liefern. Das magnetische Aufzeichnungsmaterial kann hergestellt werden durch Verfahren, die im Stand der Technik beschrieben sind, beispielsweise in S. Tochihiro, "Magnetic Coatings and Their Applications in Japan", Progress in Organic Coatings, 10 (1982), Seiten 195 bis 204.

Die auf die obige Weise hergestellte erfindungsgemäße magnetische Beschichtungszusammensetzung kann auf die Oberfläche eines Substrats in Form von Filmen, Bändern, Bögen, Folien, Platten und dergleichen aus verschiedenen Arten von Materialien ohne spezielle Beschränkung, einschließlich synthetischer Harze wie Polyester, Polyolefinen, Celluloseacetaten, Polycarbonaten und dergleichen, nicht-magnetischen Metallen wie Aluminium und Keramik, aufgetragen werden. Das Beschichtungsverfahren mit der erfindungsgemäßen magnetischen Beschichtungszusammensetzung kann durch irgendein bekanntes Verfahren, das herkömmlicherweise bei der Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien verwendet wird, gefolgt von einer Oberflächenbehandlung, zum Beispiel einer Kalandrierung zwecks Verbesserung der Glattheit der beschichteten Oberfläche, die für ein magnetisches Hochleistungs-Aufzeichnungsmaterial erforderlich ist, durchgeführt werden.

Obwohl die Verwendung der Harze der vorliegenden Erfindung sehr vorteilhafte Eigenschaften in magnetischen Aufzeichnungsmaterialien bereitstellt und diese Erfindung in Verbindung mit dieser Anwendung beschrieben wurde, sollte man sich vor Augen halten, daß derartige Materialien ähnlich als Dispergiermittel und/oder härtende Harze in irgendeiner anderen Anwendung, in die die Eigenschaften derartiger Harze wünschenswerterweise einverleibt werden könnten, eingesetzt werden können. Beispielsweise sind herkömmliche zinkreiche Überzüge bei vielen Anwendungen nützlich, die Korrosionsbeständigkeit und dergleichen erfordern. Derartige Zusammensetzungen umfassen typischerweise einen hohen Prozentsatz an Zink-Teilchen (bis zu 85 bis 90 Gewichtsprozent der Zusammensetzung) und ein Harz zusammen mit fakultativen Komponenten wie Antiabsetzmitteln, Verdickungsmitteln und Wasserabfängern, wie bekannt ist. Für zinkreiche Konservierungsüberzüge und andere klare und pigmentierte Überzüge sollte jedes der erfindungsgemäßen Harze verbesserte Dispergierbarkeit und somit verbesserte Haftung an Substraten liefern. Die erfindungsgemäßen Harze können demgemäß ohne weiteres in Verbindung mit derartigen Überzügen eingesetzt werden.

Für Zwecke der vorliegenden Erfindung soll der Ausdruck "Kohlenwasserstoff" alle erlaubten Verbindungen mit mindestens einem Wasserstoff und einem Kohlenstoffatom einschließen. In einem breiten Aspekt schließen die erlaubten Kohlenwasserstoffe acyclische und cyclische, verzweigte und unverzweigte, carbocyclische und heterocyclische, aromatische und nicht aromatische organische Verbindungen, die substituiert oder unsubstituiert sein können, ein.

Wie hierin verwendet soll der Ausdruck "substituiert" alle erlaubten Substituenten für organische Verbindungen einschließen, soweit nichts anderes angegeben ist. In einem breiten Aspekt schließen die erlaubten Substituenten acyclische und cyclische, verzweigte und unverzweigte, carbocyclische und heterocyclische, aromatische und nicht aromatische Substituenten von organischen Verbindungen ein. Veranschaulichende Substituenten umfassen beispielsweise Alkyl, Alkylloxy, Aryl, Aryloxy, Hydroxy, Hydroxyalkyl, Amino, Aminoalkyl, Halogen und dergleichen, worin die Anzahl von Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis etwa 20 oder mehr, vorzugsweise 1 bis etwa 12, liegt. Die erlaubten Substituenten können für geeignete organische Verbindungen einzeln oder in Form von mehreren vorliegen und gleich oder verschieden sein. Diese Erfindung soll nicht in irgendeiner Weise durch die erlaubten Substituenten für organische Verbindungen beschränkt sein.

Patentansprüche

1. Magnetische Beschichtungszusammensetzung für magnetische Aufzeichnungsmaterialien, welche, gelöst oder dispergiert in einem organischen Lösungsmittel, umfaßt:

- (A) ein Copolymer-Harz, welches Einheiten aus den folgenden Monomeren umfaßt:
- (a) Vinylchlorid
 - (b) ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer, das von den Komponenten (a), (c) und (d) verschieden ist;
 - (c) ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer mit einer phosphorhaltigen Gruppe, die durch die Formel $-(O)_mPO_3X_2$ dargestellt wird, worin m den Wert 0 oder 1 aufweist und X gleich oder verschieden ist und für ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, ein protoniertes Amin oder einen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest steht; und
 - (d) gegebenenfalls ein oder mehrere monoethylenisch ungesättigte Monomere, die von den Komponenten (a), (b) und (c) verschieden sind; und
- (B) Teilchen eines ferromagnetischen Materials, die in dem Copolymer-Harz als Träger dispergiert sind.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer-Harz (A) umfaßt:
- (a) 65 bis 95 Gewichtsprozent einer ersten Monomer-Einheit aus Vinylchlorid der Formel $-CH_2-CHCl-$;
 - (b) 3 bis 30 Gewichtsprozent einer zweiten Monomer-Einheit aus einem monoethylenisch ungesättigten Monomer, das von den Komponenten (a), (c) und (d) verschieden ist;
 - (c) 0,1 bis 5 Gewichtsprozent einer dritten Monomer-Einheit aus einem monoethylenisch ungesättigten Monomer mit einer wie in Anspruch 1 definierten phosphorhaltigen Gruppe; und
 - (d) 0 bis 20 Gewichtsprozent einer vierten Monomer-Einheit aus einem oder mehreren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die von den Komponenten (a), (b) und (c) verschieden sind.
3. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Copolymer-Harz als Komponente (A) im Bereich von 8 bis 30 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile der Teilchen des ferromagnetischen Materials als Komponente (B) liegt.
4. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das monoethylenisch ungesättigte Monomer von Komponente (b) Vinylacetat und/oder Ethylacrylat ist.
5. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das monoethylenisch ungesättigte Monomer (c) ein Acrylat oder Methacrylat ist, das durch die Formel $CH_2=C(CH_3)-CO-O-C_2H_4-(O)_mPO_3X_2$ dargestellt wird.
6. Magnetisches Aufzeichnungsmaterial, umfassend ein Substrat und eine darauf befindliche magnetische Aufzeichnungsschicht, die ein gehärtetes Bindemittelsystem und magnetische Teilchen umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelsystem darin eingeschlossen ein Copolymer-Harz gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5 umfaßt.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)